

396.40193X00
IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): NINOMIYA, et al.
Serial No.: ~~(Not Yet Assigned)~~ 9-874276
Filed: June 6, 2001
Title: PROCESS FOR PRODUCING A POLYOL
Group: ~~(Not Yet Assigned)~~ 1621



#2

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Honorable Commissioner of
Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

June 6, 2001

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicants hereby claim the right of priority based on Japanese Patent Application Nos. 192468/2000, 192469/2000, 192470/2000, and 192471/2000, all of which were filed on June 27, 2000.

Certified copies of said Japanese Applications are attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP

William I. Solomon
Registration No. 28,565

WIS/alb
Attachment
(703)312-6600

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

#2



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2000年 6月27日

出願番号
Application Number:

特願2000-192468

出願人
Applicant(s):

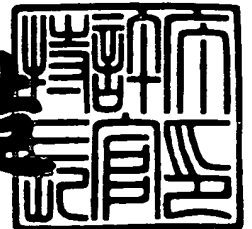
三菱瓦斯化学株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2001年 1月26日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



【書類名】 特許願

【整理番号】 P2000-073

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 31/18

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 二宮 暎之

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 渡辺 俊雄

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 岩本 淳

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 宮下 副武

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 渡辺 将史

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代表者】 大平 晃

【電話番号】 03-3283-5121

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025737

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

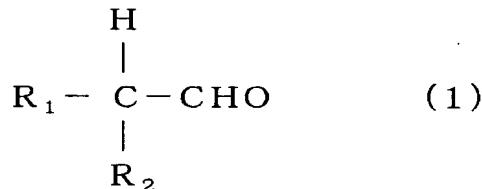
【書類名】 明細書

【発明の名称】 多価アルコールの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 塩基性触媒存在下で（１）式に示される脂肪族アルデヒドとホルムアルデヒドとを反応させて多価アルコールを製造する方法において、反応生成液から目的の多価アルコールを分離する際に、原料と同一の脂肪族アルデヒドを抽剤として用いて分離した後、抽出液から抽剤を回収し、回収した抽剤の少なくとも一部を該反応の原料として用いることを特徴とする多価アルコールの製造方法。

【化 1】



R_1 、 R_2 ：水素または $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ の脂肪族アルキル基

【請求項 2】 原料脂肪族アルデヒドに対する回収した抽剤の使用割合が重量比で 0.01～1 である請求項 1 に記載の多価アルコールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、可塑剤、潤滑油、界面活性剤、化粧品の基剤、反応性モノマーなどの原料として有用な多価アルコールの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

多価アルコールを製造する一般的な方法（米国特許第 3,935,274 号、特開昭 61-18741 号）として、反応工程、反応生成液からの多価アルコールの抽出工程、抽剤分離工程、精製蒸留工程が挙げられる。反応工程では、塩基

性触媒存在下、脂肪族アルデヒドとホルムアルデヒドとのアルドール縮合反応、続いて交叉カニツアロ反応の二段反応で行う方法が知られている。

この反応生成液は、必要に応じて濃縮した後、抽出工程で公知の方法（特公昭 5 2 - 3 0 4 8 6 号、特公昭 4 4 - 1 0 7 6 7 号等）により、ギ酸塩と多価アルコールに分けられる。次に、抽剤分離工程で多価アルコールを含む抽出液から抽剤が蒸留法で分離され、得られた粗多価アルコールは、精製蒸留工程で精製される。例えば、アルコール、ケトン類等の溶剤で抽出し、抽剤分離した場合には、この粗多価アルコール中には、0. 5 % ~ 2 % のギ酸塩が残存している。このギ酸塩が多価アルコール精製蒸留中に加熱されることによって塩基性化合物に変わり、これが引き金となって多価アルコールが熱分解を引き起こす。このため、このままでは蒸留できない。この熱分解を抑制するために、リン酸等の酸を加えてギ酸塩を不活性化させる方法が一般的に行われている。（特公昭 6 3 - 1 3 9 1 4 1 号等）

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

近年、多価アルコールの用途は多岐に及んでいる。特に UV 硬化型多価アルコールの原料等では、これまで以上に高純度品が要求されている。しかしながら、回分式で蒸留して得たものは品質が一定しないため、満足する高純度品が出来なかった。これは、アルコール、ケトン類を抽剤に用いて抽出した場合、抽出液中に 0. 5 % 以上ギ酸塩が残存するためであり、ギ酸塩を含有した形のまま蒸留すると多価アルコールの一部が熱分解して、不純物が生成する。このために高純度品が得られない。

従来、この問題を回避するために、酸を添加してギ酸塩の不活性化を図った後に蒸留精製することで対応されてきた。しかし、この場合でも、連続式で蒸留精製を行なうと、蒸留塔内や、ボトムにギ酸塩の析出があり、閉塞等が起き、安定した運転が出来ないため、蒸留精製法が回分式となる。

また、アルコール、ケトン類で抽出した場合、目的の多価アルコールの抽出率が低いこと、製品の品質にばらつきがあることも難点になっている。

【 0 0 0 4 】

一方、脂肪族アルデヒドを抽剤に用いて抽出すると抽出率、ギ酸塩の除去率とも大幅に改善される。例えば特公平4-17169号には、ブチルアルデヒド類を使用する方法が記載されており、この場合、抽剤分離した粗多価アルコール中の残存ギ酸塩を0.03%以下に抑えることが出来る。この程度のギ酸ソーダ残存の粗多価アルコールであれば、連続蒸留が可能である。

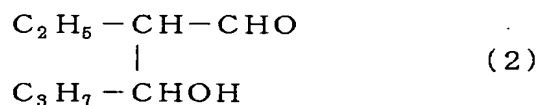
しかしながら、抽剤として用いる脂肪族アルデヒドものの自体が反応性に富むので、抽出や溶剤分離時、更には保存タンク内で脂肪族アルデヒド同士の反応によってアルドールが副生する難点もある。

例えば、脂肪族アルデヒドがノルマルブチルアルデヒド（以下NBALと称す）で多価アルコールがトリメチロールプロパン（以下TMPと称す）の場合、（2）式で示されるNBALアルドールが副生する。また、反応生成液中に含まれるメタノールやTMPの中間体である（3）式で示される2-アルケナールが抽出され、抽剤分離で抽剤と一緒に回収分離される。

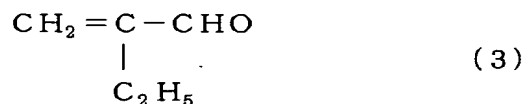
従って、回収したアルデヒドを抽剤として繰り返し使用すると、これらの不純物が蓄積され、やがて抽出が阻害されるようになり、多価アルコールの品質にまで影響してくる。これを避けるためには、抽剤の再生蒸留を行う方法もあるが、操作が煩雑になり、工業的にも不利である。

【0005】

【化2】



【化3】



【0006】

本発明の目的は、塩基性触媒存在下、脂肪族アルデヒドとホルムアルデヒドを反応させて多価アルコールを製造する方法において抽出により反応生成物から目

的多価アルコールを分離する際に、抽剤中の不純物の蓄積を抑制しながら、且つ、高純度の多価アルコールとギ酸塩を効率的に分離できる方法を提供することである。

【0007】

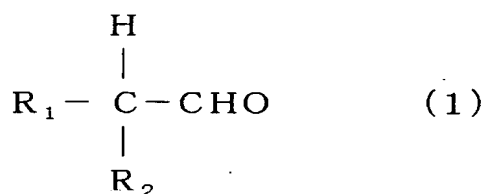
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、抽剤として反応原料と同一の脂肪族アルデヒドを用いて抽出を行い、その後回収した抽剤を該反応の原料とすることにより抽剤中の不純物の蓄積を抑制した効率的な抽出ができることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、塩基性触媒存在下で（１）式に示される脂肪族アルデヒドとホルムアルデヒドとを反応させて多価アルコールを製造する方法において、反応生成液から目的的多価アルコールを分離する際に、原料と同一の脂肪族アルデヒドを抽剤として用いて分離した後、抽出液から抽剤を回収し、回収した抽剤の少なくとも一部を該反応の原料として用いることを特徴とする多価アルコールの製造方法である。

【0008】

【化４】



R_1 、 R_2 ：水素または $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ の脂肪族アルキル基

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明で使用されるホルムアルデヒドはホルムアルデヒド水溶液でも固形のパラホルムアルデヒドでもよい。

ホルムアルデヒドの使用量は、目的とする多価アルコールによって異なる。例えば、（１）式の R_1 がエチル基で R_2 が水素であるNBALとホルムアルデヒドとを反応させてTMPを製造する場合のホルムアルデヒドの使用量は、NBA

L 1 モルに対し 3.0～6.0 モルであり、好ましくは 3.05～4.0 モルである（理論モル比＝3.0）。また、(1) 式の R_1 、 R_2 とともにメチル基であるイソブチルアルデヒド（以下 I B A L と称す）とホルムアルデヒドとを反応させてネオペンチルグリコール（以下 N P G と称す）を製造する場合のホルムアルデヒドの使用量は I B A L 1 モルに対し 1.9～2.5 モルであり、好ましくは 2.05～2.2 モルである（理論モル比＝2.0）。

【0010】

本発明においてアルドール縮合反応および交叉カニツアロ反応における塩基性触媒は、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の第3級アミン類、また、ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム、およびアンモニウムの水酸化物塩、また、炭酸塩、炭酸水素塩または、その混合物の何れでも良いが、工業的に実施するにはナトリウム塩、カルシウム塩が一般的である。

【0011】

塩基性触媒の使用量は、原料の脂肪族アルデヒドに対して、1.0～2.0 倍モル量である。副生物を抑えて、高選択率に目的の多価アルコールを得るためには、反応条件等に合わせて調整する必要がある。

得られた反応生成液は、ギ酸で pH 6.5～7.0 程度に中和した後に、過剰のホルムアルデヒドを回収することと効率良く抽出するために、脱ホルムアルデヒドと濃縮をすることが好ましく、この時、ギ酸塩の濃度が 15～25% になるように濃縮する。

【0012】

本発明では、反応生成液、好ましくはその濃縮液から抽出によって目的の多価アルコールとギ酸塩とを分離する。

ここで使用する抽剤は反応原料と同一の脂肪族アルデヒドである。

抽剤の使用量は、使用するアルデヒドや条件によって異なるが、通常は濃縮液に対し 1.0～4.0 重量倍、好ましくは 1.5～2.5 重量倍である。

【0013】

抽出で用いる抽出機は、攪拌効率が良いものが用いられ、ミキサーセトラー式の多段槽でも良いが、付帯設備が多くなるため、振動式のカラム型が効率的であ

る。

また、抽剤回収は、蒸留法で行なうのが一般的である。回収された抽剤は、反応原料としてそのまま使用できる。また、抽剤として再使用もできる。

反応原料として使用する場合、新しく供給する脂肪族アルデヒドに対する回収した抽剤の割合は条件や使用頻度によって異なるが、およそ重量比で 0.01 ~ 1 である

【0014】

【実施例】

次に実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。但し本発明は、以下の実施例により何ら制限されるものではない。

尚、本実施例および比較例において、抽出機としては、振動式カラム型の住友重機（株）製カールカラム抽出機を使用した。

【0015】

実施例 1

（NBAL とホルムアルデヒドから TMP を製造）

（初回反応）

容量 30 L の反応槽に 40 重量%ホルムアルデヒド水溶液 7207 g（96.0 モル）と水 8110 g 仕込み、攪拌下に温度を 40℃まで昇温した。この中に 50 重量%水酸化ナトリウム水溶液 2520 g（31.5 モル）と NBAL 2163 g（30.0 モル）を一定速度で 30 分間かけて添加した。この間の温度は 40℃から徐々に上昇させ最高温度 60℃に制御させた。添加終了後、温度 60℃に制御して 15 分間反応を継続した。

反応終了後、得られた反応生成液 20000 g を分析した結果、TMP を 17.5 重量%含んでおり、この時の TMP 収率は 87.1 モル%であった。

【0016】

この反応生成液をギ酸で pH 7.0 に中和した後、加圧蒸留装置により 300 kPa で 2 倍濃縮した。

この濃縮液を抽出機により連続抽出を行なった。抽料として濃縮液を 1000 g/h r で抽出機の上段へ供給し、抽剤として NBAL を 2000 g/h r で下

段へ供給した。抽出機内の温度は30℃に制御し、抽出カラム塔頂より抽出液を、塔底より抽残液を抜き出した。得られた抽出液を攪拌下の容量1Lの水洗槽に水280g/hrとともに供給し、水洗槽内温度を30℃に保った。水洗槽に付属したデカンタの上層より抽出液を抜き出した。また、デカンタ下層液を抜き出し、濃縮液とともに抽出機上段へ供給した。定常状態での各液の流量は、抽出カラム塔頂よりの抽出液：2584g/hr、抽残液：656g/hr、水洗後の抽出液：2624g/hr、デカンタ下層液：240g/hrであった。

【0017】

抽残液の組成は、ギ酸ナトリウム32.6%、TMP530ppmであった。抽出液の組成は、TMP13.3%、ギ酸ナトリウム80ppm、水10.7%であった。また、この時のギ酸ナトリウム除去率は99.9%、TMPの抽出率は99.9%であった。

得られた抽出液（水洗後）を抽剤回収蒸留塔上段に2624g/hrで供給し、留出液2260g/hrと缶出液364g/hrで抜き出した。留出液（回収抽剤）中のNBALアルドールは0.14%、メタノールは0.02%、2-アルケナールは0.03%であった。

【0018】

（2回目反応）

容量30Lの反応槽に40重量%ホルムアルデヒド水溶液7207g（96.0モル）と水8110g仕込み、攪拌下に温度を40℃まで昇温した。この中に50重量%水酸化ナトリウム水溶液2520g（31.5モル）、NBAL1947g（27.0モル）および初回反応で得られた回収抽剤225.3g（NBAL96%、水4%）を一定速度30分間かけて添加した。この間の温度は40℃から徐々に上昇させ最高温度60℃に制御させた。添加終了後、温度60℃に制御して15分間反応を継続した。この反応で使用した回収抽剤の原料NBALに対する割合は10重量%である。

反応終了後、得られた反応生成液20009gを分析した結果、TMPを17.4重量%含んでおり、この時のTMP収率は86.8モル%であった。

同様に反応と抽出を10回繰り返し行なった。10回目の反応生成液のTMP

収率は 86.7%、回収抽剤中のNBALアルドールの量は0.18%、メタノールは0.02%、2-アルケナールは0.02%であり、蓄積は見られなかった。また、この時のギ酸ナトリウム除去率は99.9%、TMP抽出率は99.9%であった。

【0019】

比較例 1

実施例 1 において、得られた回収抽剤を反応原料として使用せずに、抽剤として 10 回繰り返し使用した。10 回目の回収抽剤中のNBALアルドールは1.65%、メタノールは0.22%、2-アルケナールは0.25%であった。また、この時のギ酸ナトリウム除去率は98.7%、抽出液のTMPの抽出率は98.5%であった。

【0020】

【発明の効果】

上記実施例からも明らかなように、本発明によると、脂肪族アルデヒドとホルムアルデヒドを反応させて多価アルコールを製造する方法において、反応液からの多価アルコールの分離に抽出を行うに際し、原料と同一の脂肪族アルデヒドを抽剤として用いて、その回収した抽剤を反応に戻すことで反応成績を損なうことなく、且つ抽剤中の不純物（アルドール、メタノール、アルケナール等）の蓄積を抑制し、かつ多価アルコールとギ酸塩を効率的に分離できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 脂肪族アルデヒドとホルムアルデヒドとを反応させて多価アルコールを製造する方法において抽出により反応生成物から目的の多価アルコールを分離する際に、抽剤中の不純物の蓄積を抑制しながら、且つ、高純度の多価アルコールとギ酸塩を効率的に分離できる方法を提供する。

【解決手段】 抽剤として反応原料と同一の脂肪族アルデヒドを用いて抽出を行い、その後回収した抽剤を該反応の原料とする。

【選択図】 無

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2000-192468
受付番号	50000803441
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成12年 6月28日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 6月27日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004466]

1. 変更年月日 1994年 7月26日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
氏 名 三菱瓦斯化学株式会社